

## Elektrodensubstrat für Brennstoffzelle

**Publication number:** DE19547700

**Publication date:** 1997-07-10

**Inventor:** NAOUMIDIS ARISTIDES DR (DE); TIETZ FRANK DR (DE); STOEVER DETLEV DR (DE)

**Applicant:** KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH (DE)

**Classification:**

- international: **H01M4/86; H01M8/06; H01M8/12; H01M4/86; H01M8/06; H01M8/12;** (IPC1-7): H01M4/86; H01M8/02

- european: H01M4/86B6; H01M8/06B2B; H01M8/12B; H01M8/12B2; H01M8/12B2B4

**Application number:** DE19951047700 19951220

**Priority number(s):** DE19951047700 19951220

**Also published as:**

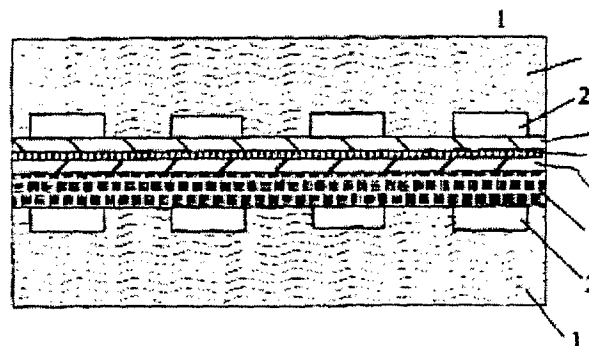
WO9723007 (A3)  
WO9723007 (A2)  
EP0868761 (A3)  
EP0868761 (A2)  
US6048636 (A1)

more >>

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19547700

The invention relates to an electrode for a fuel cell with two layers (5, 6). The one layer (6) of said electrode is self-supporting and the other layer (5) has catalytic properties and of the self-supporting layer (6) is several times thicker than the other layer (5) with catalytic properties. The self-supporting layer can be manufactured from economical materials such as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Consequently, the financial savings compared with known electrodes for fuel cells can be considerable.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 47 700 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>:  
**H 01 M 4/86**  
H 01 M 8/02

⑲ Aktenzeichen: 195 47 700.6  
⑳ Anmeldetag: 20. 12. 95  
㉑ Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 195 47 700 A 1

⑦ Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑧ Erfinder:

Naoumidis, Aristides, Dr., 52428 Jülich, DE; Tietz,  
Frank, Dr., 52428 Jülich, DE; Stöver, Detlev, Dr.,  
52382 Niederzier, DE

⑤ Entgegenhaltungen:

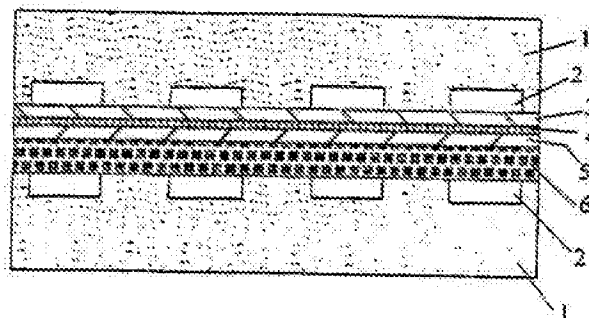
DE 31 18 320 C2  
DE 25 58 731 B2  
EP 05 28 749 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Elektrodensubstrat für Brennstoffzelle

⑤ Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrode für eine Brennstoffzelle mit zwei Schichten (5, 6), bei der die eine Schicht (5) selbsttragend ist und die andere Schicht (6) katalytische Eigenschaften aufweist und bei der die Schichtdicke der selbsttragenden Schicht (6) mehrfach dicker als die andere Schicht mit den katalytischen Eigenschaften (5) ist.

Die selbsttragende Schicht kann aus preiswerten Materialien wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hergestellt werden. Daher lassen sich erfindungsgemäß erhebliche Kosten im Vergleich zu bekannten Elektroden für Brennstoffzellen einsparen.



DE 195 47 700 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrode sowie auf einen Brennstoffzellenstapel für eine Brennstoffzelle.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) besteht aus einem Brennstoffzellenstapel und der zugehörigen Peripherie. Ein Brennstoffzellenstapel weist mehrere Einheiten, bestehend aus Elektrolyt, Kathode und Anode, auf. Der Elektrolyt ist z. B. aus Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) ( $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ ), die Kathode z. B. aus Strontium dotiertem Lanthanmanganoxid (LSM) ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-z}$ ) und die Anode z. B. aus einer nicht katalytisch wirkenden sowie einer katalytisch wirkenden Phase (z. B. Nickel-YSZ Cermet; 40 Vol% Ni/60 Vol% YSZ) hergestellt. Interkonnektorplatten verbinden mehrere Anode-Elektrolyt-Kathode-Einheiten miteinander.

Es ist aus der deutschen Patentanmeldung, amtliches Aktenzeichen 195 19 847.6-45 bekannt, selbsttragende Elektrolytfolien und Interkonnektorplatten einzusetzen. Unter selbsttragender Eigenschaft ist zu verstehen, daß die Folien nicht durchbiegen, wenn sie an einer Stelle angehoben werden. Die beiden Elektroden werden auf der Elektrolytfolie als Schichten aufgetragen. Sowohl die Elektrolytfolie, als auch die Interkonnektorplatte müssen die mechanische Stabilität gewährleisten.

Eine Dicke von ca. 200–300  $\mu\text{m}$  der selbsttragenden Elektrolytfolie ist notwendig, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Eine dicke Elektrolytschicht hemmt jedoch nachteilhaft den in der Brennstoffzellen stattfindenden Ionentransport durch den Elektrolyten.

Um diesen Mangel zu beheben, ist das Substratkonzept entwickelt worden. Ein poröses Substrat wird aus einem der beiden Elektrodenmaterialien hergestellt und übernimmt die tragende Funktion. Es muß dementsprechend dick angefertigt werden. Hierfür sind Schichtdicken größer als 0,5 mm erforderlich, weil die poröse Schicht eine viel geringere Festigkeit als beispielsweise der Elektrolyt besitzt.

Auf dieses Substrat wird eine sehr dünne Elektrolytschicht und hierauf die zweite Elektrodenschicht aufgebracht. Diese Dreischicht-Zelleinheiten werden zusammen mit den Interkonnektorplatten in Serie zu einem Stack geschaltet.

Nachteilhaft an beiden vorgenannten Konzepten ist, daß für die Herstellung der selbsttragenden Komponente teure Materialien wie YSZ, Cer-Verbindungen oder Lanthan-Verbindungen verwendet werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Elektrode sowie eines Brennstoffzellenstapels, mittels derer die vorgenannten Nachteile vermindert werden können.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Elektrode sowie durch einen Brennstoffzellenstapel mit den Merkmalen des Haupt- bzw. Nebenanspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Elektrode weist zwei Schichten auf.

Die eine Schicht verleiht der Elektrode die selbsttragende Eigenschaft. Dieser Zweck kann durch eine entsprechend dicke Schicht von z. B. 1 bis 3 mm erreicht werden. Bei Verwendung eines entsprechend stabilen Materials kann diese jedoch auch erheblich dünner als 1 mm sein. Im allgemeinen wird die Schichtdicke der selbsttragenden Schicht mehrfach dicker als die andere sein.

Die selbsttragende Schicht ist vorteilhaft mechanisch stabiler als die übrigen Elektrodenschichten oder die Elektrolytschicht. Insbesondere auf diese Weise kann

teures Material eingespart werden.

Die andere Schicht weist die erforderlichen katalytischen Eigenschaften einer Elektrode in einer Brennstoffzelle auf. Katalysiert wird beispielsweise die Reformierungsreaktion bei interner Reformierung mittels Anode oder die Oxidation des Brennstoffes.

Die tragende Funktion von der katalytischen Funktion einer Elektrode zu trennen, ermöglicht die Verwendung billiger Materialien zur Erzielung der mechanischen Stabilität. Bei den bisherigen Konzepten mußten wie erläutert hierfür zwingend teure Materialien verwendet werden.

Alternative, preisgünstige Materialien für die selbsttragende Komponente sollten ferner folgende Kriterien für ihren Einsatz erfüllen:

- keine chemische Wechselwirkung mit dem Interkonnektormaterial und der katalytisch aktiven Anodenschicht,
- chemische Stabilität in Brenngasen verschiedener Zusammensetzung (z. B.  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ),
- Kompatibilität mit den thermophysikalischen Eigenschaften (z. B. thermischer Ausdehnungskoeffizient) der anderen Brennstoffzellen-Komponenten,
- elektrische Leitfähigkeit zur Überbrückung des Elektronentransports zwischen katalytisch aktiver Anodenschicht und Interkonnektor.

Besonders gut können Cermets bestehend aus Ni und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Ni und  $\text{TiO}_2$  diese Kriterien erfüllen. Geeignete handelsübliche, billige Oxide sind ferner:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , abgereichertes  $\text{UO}_2$ .

Die chemischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  gewährleisten eine ausreichende Langzeitstabilität. Wechselwirkungen mit dem YSZ der katalytisch aktiven Schicht sind nicht bekannt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder nicht schädlich ( $\text{TiO}_2$ ). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  ( $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) sowie die sich intermediär bildenden Verbindungen  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NiTiO}_3$  ( $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) sind kleiner als die von YSZ ( $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) oder einem metallischen Interkonnektor ( $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_{31}$ :  $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Durch geeignete Zumischungen von Ni kann der thermische Ausdehnungskoeffizient den anderen Brennstoffzellen-Komponenten angeglichen werden. Z. B. beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient für

$\text{Al}_2\text{O}_3 + x \text{ Vol.\% NiO}$ :

$\text{Al}_2\text{O}_3 + x \text{ Vol.\% Ni}$ :

$\text{TiO}_2 + x \text{ Vol.\% NiO}$ :

$\text{TiO}_2 + x \text{ Vol.\% Ni}$ :

Durch die erhöhte Zumischung von NiO und Reduktion zu Ni wird außerdem eine gute elektrische Leitfähigkeit erzielt.

Durch die Verlagerung von Gaskanälen in die mechanisch stabilisierende Elektrodenschicht kann das Gas vorteilhaft auf kürzerem Wege im Vergleich zum bisherigen Substratkonzept der katalytisch aktiven Schicht zugeführt werden.

Es zeigen

Fig. 1 Brennstoffzelleneinheit mit Elektrode;

Fig. 2 Brennstoffzelleneinheit mit Gaskanälen in der Elektrode.

Fig. 1 zeigt eine aus Interkonnektoren 1, Gaskanälen 2, Kathode 3, Elektrolyt 4, Anode 5 und 6 bestehende

Einheit, die für einen Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen vorgesehen ist.

Wie in Fig. 1 und 2 dargestellt, wird bei der hier vorgestellten Anode die tragende von der katalytischen Funktion örtlich getrennt. Die Herstellung der tragenden sowie der katalytisch aktiven Schicht erfolgt durch gängige Verfahren: ein Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder ein Ni/TiO<sub>2</sub>-Cermet 6 wird durch Foliengießen und ggf. Laminieren von mehreren gegossenen Folien oder durch das Coat-Mix-Verfahren, die katalytisch aktive Schicht 5 durch Siebdruck oder Naßpulverspritzen hergestellt.

Durch Verlagerung der Gaskanäle 2 von Interkonnektor 1 (Fig. 1) in das Innere der tragenden Schicht 6 (Fig. 2) erreicht deutlich mehr Brenngas die katalytisch aktive Anodenschicht 5 und führt zu einer Erhöhung des Brenngas-Umsatzes. Die Gaskanäle 2 können beim Herstellen der tragenden Schicht 6 durch Verwendung von beispielsweise Kohlefasern oder vorgefertigten Hartpolymer-Matrizen hergestellt werden. Sowohl beim Coat-Mix-Verfahren als auch beim Foliengießen lassen sich diese ausgedehnten organischen Additive, bestehend aus C, H, O und evtl. N in den Grünkörper einfügen. In einem Verkokungsprozeß wird der Körper vorgesintert, um Formstabilität zu erhalten und anschließend an Luft endgesintert, wobei die organischen Additive verbrennen und eine Kanalstruktur im porösen Substrat zurücklassen.

Da auf diese Weise planparallele Brennstoffzellen-Komponenten zusammengefügt werden, wird nicht nur das Zusammenfügen von Anode und Interkonnektor erleichtert, sondern es wird auch in größerem Umfang teures Interkonnektormaterial gespart.

#### Patentansprüche

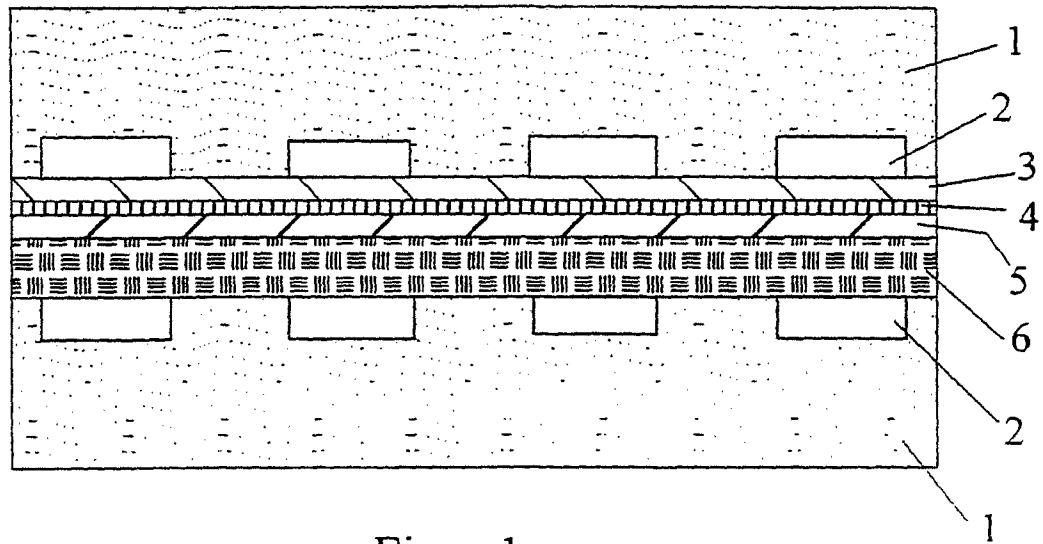
1. Elektrode für eine Brennstoffzelle mit zwei Schichten (5, 6), bei der die eine Schicht (5) katalytische Eigenschaften aufweist und die andere Schicht (6) selbsttragend ist.
2. Elektrode nach vorhergehendem Anspruch, bei der die Schichtdicke der einen Schicht (6) mehrfach dicker als die andere (5) ist.
3. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit in der dickeren Schicht (6) befindlichen Gaskanälen (2) für die Zuführung von Gas zur katalytisch aktiven Schicht.
4. Brennstoffzellenstapel mit einer Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

---

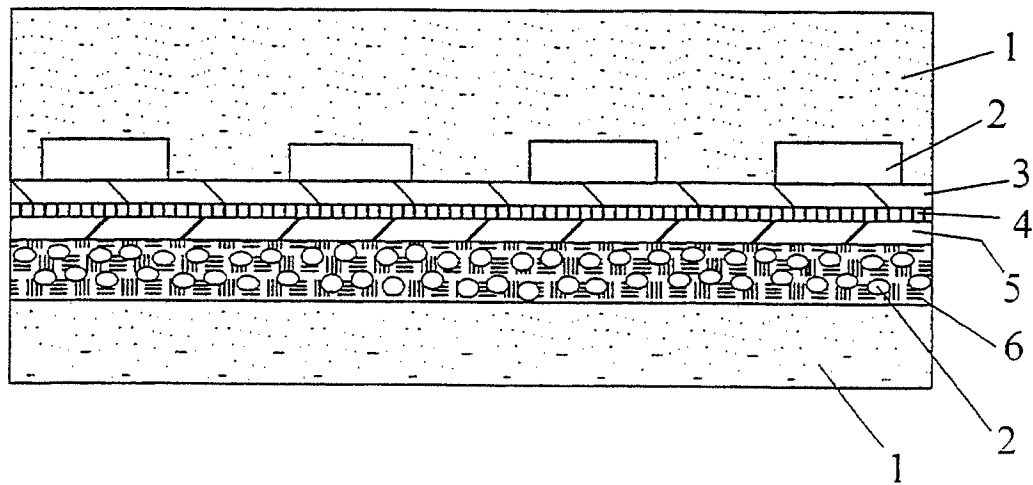
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -



Figur 1



Figur 2